

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256004

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 53/02

C 0 8 J 3/24

C E Q

C 0 8 J 3/24

C E Q Z

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

3/02

3/02

3/22

3/22

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-73449

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月6日

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72) 発明者 小林 和彦

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(72) 発明者 山仲 稔美

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 難燃性、引張特性、成形加工性に優れ、折り曲げても白化せず、かつ電線に加工する際に後架橋工程を必要としない難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物及びその製造方法の提供。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物から主とした2つ重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主とした1つの重合体ブロックBとからなる(水添)ブロック共重合体100重量部、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤20~300重量部、(c) 難燃剤95~600重量部、(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴム0~150重量部、(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴム10~150重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。有機パーオキシドの存在下または不存在下に成分(a)~(e)を混練するその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも 2 つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られるブロック共重合体 1 0 0 重量部、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 2 0 ～ 3 0 0 重量部、(c) 難燃剤 9 5 ～ 6 0 0 重量部、(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 0 ～ 1 5 0 重量部、および (e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 1 0 ～ 1 5 0 重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、(f) 無機充填剤 0 ～ 1 5 0 重量部を含む請求項 1 記載の難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項 3】 (c) 難燃剤が、金属水酸化物と赤リンとの組合せまたは、窒素含有化合物を併用したポリリン酸アンモニウムである請求項 1 または 2 に記載の難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項 4】 樹脂組成物が架橋物である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂組成物が非架橋物である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項 6】 (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも 2 つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られるブロック共重合体 1 0 0 重量部、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 2 0 ～ 3 0 0 重量部、(c) 難燃剤 9 5 ～ 6 0 0 重量部、(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 0 ～ 1 5 0 重量部、および (e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 1 0 ～ 1 5 0 重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法であって、成分 (a)、成分 (b) および成分 (c) の全量、および成分 (e) の少なくとも一部、ならびに、成分 (d) があれば該成分 (d) の少なくとも一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、次いでこの架橋物および成分 (e) の残部、ならびに成分 (d) の残部があれば成分 (d) の残部を配合して溶融混練することを特徴とする難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 さらに、(f) 無機充填剤 0 ～ 1 5 0 重量部を任意の段階で配合する請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 成分 (e) のうち少なくとも 3 重量部が有機パーオキサイドの存在下での熱処理の前または熱処

理中に配合され、かつ少なくとも 3 重量部が有機パーオキサイドの存在下での熱処理の後に配合される請求項 6 または 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 成分 (d) の少なくとも半量が、有機パーオキサイドの存在下での熱処理の前または熱処理中に配合される請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 1 0】 架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下にて行う請求項 6 ～ 9 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 1 1】 (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも 2 つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られるブロック共重合体 1 0 0 重量部、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 2 0 ～ 3 0 0 重量部、(c) 難燃剤 9 5 ～ 6 0 0 重量部 (d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 0 ～ 1 5 0 重量部、および (e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム 1 0 ～ 1 5 0 重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法であって、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および成分 (e) の全量、ならびに成分 (d) があれば該成分 (d) の全量を一括して溶融混練することを特徴とする難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 2】 さらに、(f) 無機充填剤 0 ～ 1 5 0 重量部を配合する請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】 溶融混練を、有機パーオキサイドおよび架橋助剤の存在下に行う請求項 1 1 または 1 2 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物に関するものである。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、ゴムの材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨などの分野で注目されている。このような熱可塑性エラストマーとしては、例えばポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが挙げられる。

【0 0 0 3】なかでも、スチレン・ブタジエンブロックポリマー (SBS) やスチレン・イソプレンブロックポリマー (SIS)、SIS 誘導体などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの

代替品として広く使用されている。

【0004】しかしながら、これらのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）および耐候性に問題がある。これを解決するために、スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合に水素添加し、それによって、熱安定性の向上したエラストマー樹脂組成物を得ることができる。

【0005】これらの水素添加物を用いた熱可塑性エラストマー樹脂組成物についてはいくつか提案されており、例えば特開昭50-14742号公報、特開昭52-26551号公報などを挙げることができる。そして、それらの改良法として例えば、特開昭58-132032号公報、特開昭58-145751号公報、特開昭59-53548号公報、特開昭62-48757号公報などには、水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素および $\alpha$ -オレフィン重合体樹脂を配合した組成物或いはその製造方法が開示されている。

【0006】しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた従来の熱可塑性エラストマー樹脂組成物は難燃性に問題があった。また、難燃性を付与した場合には、柔軟性が得られないという問題があった。

【0007】そこで、この点を改良するものとして、難燃剤を含む組成物を架橋した組成物、または、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を有機パーオキシドの存在下に、架橋させて得られる架橋体が提案されており、例えば、特開昭58-98347号公報（PP/SEBS/架橋）、特開昭59-105040号公報（HDPEまたはLLDPE/SEBS/架橋）、特開昭63-172753号公報（PP/PE/EVAまたはSEBS/架橋）に示されている。

【0008】しかしながら、上記公報に開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は、柔軟性が悪い、加工成形が困難という問題がある。そのため、特に表面特性を求められる物品には満足できないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、難燃性、引張特性、成形加工性に優れ、折り曲げても白化せず、かつ電線に加工する際には後架橋工程を必要とせず、JIS K6723に適合する難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、（a）ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／または、これを水素添加して得

られるブロック共重合体100重量部、（b）非芳香族系ゴム用軟化剤20～300重量部、（c）難燃剤95～600重量部、（d）パーオキシド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム0～150重量部、および（e）パーオキシド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム10～150重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供する。

【0011】本発明はさらに、（a）ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られるブロック共重合体100重量部、（b）非芳香族系ゴム用軟化剤20～300重量部、（c）難燃剤95～600重量部、（d）パーオキシド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム0～150重量部、および（e）パーオキシド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム10～150重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法であって、成分（a）、成分（b）および成分

（c）の全量、および成分（e）の少なくとも一部、ならびに、成分（d）があれば該成分（d）の少なくとも一部を、有機パーオキシドの存在下に熱処理して架橋せしめ、次いでこの架橋物および成分（e）の残部、ならびに成分（d）の残部があれば成分（d）の残部を配合して熔融混練することを特徴とする難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法を提供する。

【0012】本発明はまた、（a）ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られるブロック共重合体100重量部、（b）非芳香族系ゴム用軟化剤20～300重量部、（c）難燃剤95～600重量部（d）パーオキシド架橋型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム0～150重量部、および（e）パーオキシド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム10～150重量部を含む難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法であって、成分（a）、成分（b）、成分（c）および成分（e）の全量、ならびに成分（d）があれば該成分（d）の全量を一括して熔融混練することを特徴とする難燃性熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法を提供する。この方法においては、熔融混練を有機パーオキシドおよび架橋助剤の存在下に行って、架橋物を得ることもできる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の組成物における各成分について説明する。

**【0014】成分(a)：必須成分**

ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物から主として作られる（以下では、ビニル芳香族化合物を主体とするということがある）少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる（以下では、共役ジエン化合物を主体とするということがある）少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体あるいはこれを水素添加して得られるもの、あるいは、これらの混合物である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これを水素添加して得られるものを挙げることができる。このブロック共重合体および/または水添ブロック共重合体（以下では、ブロック共重合体および/または水添ブロック共重合体を（水添）ブロック共重合体と称することがある）は全体として、ビニル芳香族化合物を5～60重量%、好ましくは20～50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物のみからなるホモ重合体ブロックまたは、ビニル芳香族化合物50重量%より多い、好ましくは70重量%以上と、任意的成分たとえば共役ジエン化合物および/または（水素添加された）共役ジエン化合物（以下では、共役ジエン化合物および/または水素添加された共役ジエン化合物を、（水素添加された）共役ジエン化合物と称することがある）とから作られる共重合体ブロックである。共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、（水素添加された）共役ジエン化合物のみからなるホモ重合体ブロック、または共役ジエン化合物50重量%より多い、好ましくは70重量%以上と、任意的成分たとえばビニル芳香族化合物とから作られる共重合体ブロックである。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAまたは、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の（水素添加された）共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなっているともよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAまたは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

**【0015】**使用されうるビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上を選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれら

の組合せが好ましい。

**【0016】**共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、そのマイクロ構造を任意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が20～50重量%、好ましくは25～45重量%であり、かつブタジエンに由来する脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。ポリイソブレンブロックにおいてはイソブレンの70～100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつイソブレンに由来する脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

**【0017】**（水添）ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000～1,500,000、より好ましくは、10,000～550,000、さらに好ましくは100,000～550,000、特に好ましくは100,000～400,000の範囲である。分子量分布（重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)）は好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは2以下である。

**【0018】**（水添）ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

**【0019】**これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。水素添加する方法も公知の方法がいずれも使用できる。例えば上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。

**【0020】**上記（水添）ブロック共重合体の具体例としては、SBS（スチレン・ブタジエン-ブロックコポリマー）、SIS（スチレン・イソブレンブロックコポリマー）、SEBS（水素化SBS）、SEPS（水素化SIS）等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい（水添）ブロック共重合体は、スチレンを主体とする重合体ブロックAと、イソブレンを主体としかつイソブレンの70～100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソブレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる、重量平均分子量が50,000～550,000の水添ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソブレンの90～100重量%が1,4-マイクロ構造を有する上記水添ブロック共重合体である。

**【0021】成分(b)：必須成分**

非芳香族系ゴム用軟化剤としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤が挙げられる。一般にゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳

香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0022】本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。特に、本発明の成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。

【0023】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~500 cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示すのが好ましい。また、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0024】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、20重量部以上、好ましくは40重量部以上、さらに好ましくは80重量部以上、特に好ましくは100重量部以上で、かつ300重量部以下、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは170重量部以下である。300重量部を超える配合は、軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、40重量部未満では、得られる組成物の柔軟性が失われることになる。

#### 【0025】成分(c)：必須成分

本発明で用いる難燃剤としては、りん系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤があげられる。

【0026】りん系難燃剤としては、例えば次のような化合物があげられる：非ハロゲンりん酸エステル、例えば芳香族系りん酸エステル、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート；含ハロゲンりん酸エステル、例えばトリス(ハロプロピル)ホスフェート、トリス(ハロエチル)ホスフェート；無機系りん酸塩、例えばポリりん酸アンモニウム；含窒素りん化合物、例えば塩化ホスフォニトリル誘導体；重合性りん化合物、例えばビニルホスフォネート、アリルホスフォネート；および赤りんおよび赤りんの表面をコートした赤りん系難燃剤。

【0027】ハロゲン系難燃剤としては、塩素系と臭素系とがあり、塩素系としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンパークロロペンタシクロデカンがあげられ、臭素系としては、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロデカンがあげられる。

【0028】無機系難燃剤としては、含ハロゲン系と非

ハロゲン系とがある。含ハロゲン系としては、例えばアンモニウムブロマイドが挙げられる。非ハロゲン系としては、例えば金属酸化物、金属水酸化物、金属塩類等の金属化合物が挙げられる。例えば三酸化アンチモン、アンチモン酸塩、メタ硼酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイ、アルミン酸化カルシウム、2水和石膏、水酸化カルシウム、ほう酸亜鉛、メタほう酸バリウム、ほう砂、カオリンクレー、炭酸カルシウム、モリブデン化合物、アンモニウムアルミニウムハイドロオキシカーボネート、フェロセン、錫化合物などが挙げられる。

【0029】上記した難燃剤の他に、シリコーン系化合物を添加すると難燃性が向上する。シリコーン化合物としては、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂があげられる。シリコーンオイル、シリコーン樹脂あるいはシリコーンと共重合した樹脂を、上記難燃剤と併用するのが好ましい。

【0030】また、ポリリン酸アンモニウムを難燃剤として使用する場合は、窒素含有化合物を併用すると難燃効果が向上する。そのような窒素含有化合物としては、トリアジン誘導体、トリス(2-ビドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、ペンタエリスツール、メラミンシアヌレート、ベンゾグアナミン、リン酸メラミン、メラミンがあげられる。構造体に酸素を含むものが特に好ましい。

【0031】上記した難燃剤は、単独で用いても、組み合わせで用いてもよい。

【0032】成分(c)として、金属水酸化物と赤りんとの組合せまたは、窒素含有化合物を併用したポリリン酸アンモニウムが好ましい。

【0033】成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して95重量部以上、好ましくは100重量部以上で、かつ600重量部以下、好ましくは500重量部以下である。600重量部を超えると得られた組成物の硬くなり、エラストマーとしての特性が得られない。また、95重量部未満では、得られた組成物の難燃性能が認められない。

#### 【0034】成分(d)：任意成分

本発明におけるパーオキシド架橋型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴムとしては、パーオキシドの存在下で加熱処理することによって主として架橋反応を起こし、その流動性が低下するものを用いる。オレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン (低圧法ポリエチレン)、低密度ポリエチレン (高圧法ポリエチレン)、直鎖状低密度ポリエチレン (エチレンと少量の好ましくは1~10モル%のブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などのα-オレフィンとのコポリマー)、超低密度ポリエチレンなどの、ポリマー密度0.88~0.94 g/cm<sup>3</sup>の範囲内にあるポリエチ

Al(OH)<sub>3</sub> 酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイ Mg(OH)<sub>2</sub>

PE  
G2H4

レン、あるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等の、オレフィンを主成分とする無定ランダム共重合体の弾性体が挙げられる。このうちポリエチレンあるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴムが好ましく、中でも、直鎖状低密度ポリエチレンは適度な架橋構造が得られる点で特に好ましい。例えば成分(d)がゴムの場合には、ムーニー粘度、 $ML_{1+4}$  (100℃) は好ましくは10~120、より好ましくは40~100である。ムーニー粘度が10未満のものを用いた場合には、得られるエラストマー組成物のゴムの特性が劣る傾向にある。また、120を超えたものを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する傾向にある。共重合体中のエチレン含量は5~50重量%が適当である。好ましくは6~20重量%であり、更に好ましくは10~15重量%である。エチレン含量が5重量%より少ないと、得られるエラストマー組成物の柔軟性が不足し、また50重量%より多い場合には機械的強度が低下する傾向にある。

【0035】用いられるパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴムの重量平均分子量、50,000~1,000,000、さらには70,000~500,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が50,000未満のパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴムを用いた場合には、得られるエラストマー組成物はゴムの特性が劣る傾向にある。また、重量平均分子量が1,000,000を超えるものを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する傾向にある。

【0036】成分(d)を使用する場合には、成分

(a) 100重量部に対して150重量部以下、好ましくは100重量部以下の量で使用する。成分(d)の配合量が150重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の柔軟性が低下し、成形加工性も悪化する。使用する場合の下限値は特に限定されないが、通常5重量部以上である。好ましい配合量は30~100重量部である。

【0037】成分(e)：必須成分

パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴムの配合は、得られる組成物のゴム分散を良好にし、成形品の外観を良好にする効果を有する。

【0038】本発明の成分(e)として適したパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、 $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴吸収法によるペンタッド分率において $r r r r / l - m m m m$ が20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法(DSC)により求められる融解ピーク温度( $T_m$ )が150℃以上および融解エンタルピー( $\Delta H_m$ )100J/g以下のものである。好ましくは、 $T_m$ が150℃~1

67℃、 $\Delta H_m$ が25mJ/mg~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度は $T_m$ 、 $\Delta H_m$ から推定することができる。 $T_m$ および $\Delta H_m$ が上記範囲以外のものでは、得られるエラストマー組成物の、100℃以上におけるゴム弾性が改良されにくい。

【0039】パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および/またはそれを含む共重合体ゴムとしては、例えば次のようなものを挙げることができる。

(1) アイソタクチックポリプロピレン、あるいはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの共重合体。この樹脂のMFR(ASTM-D-1238、L条件、230℃)は、0.1~800g/10分のもので使用できる。特に電線用途に使用する場合には、好ましくは0.1~10g/10分、より好ましくは0.1~5g/10分、更に好ましくは0.1~3g/10分である。

(2) 良流動性のブロック、ランダム、ホモタイプのポリプロピレン、例えばアイソタクチックポリプロピレン、またはプロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体。この樹脂のMFRは、好ましくは5~200g/10分、より好ましくは8~150g/10分、更に好ましくは10~100g/10分である。

【0040】上記(1)は、本発明の樹脂組成物を架橋物として製造する際に、有機パーオキサイドの存在下での熱処理前(架橋前)に配合されるのに適しており、

(2)は、有機パーオキサイドの存在下での熱処理後(架橋後)に配合されるのに適している。好ましくは、成分(e)として、上記(1)から選ばれた樹脂と上記(2)から選ばれた樹脂とを組合せて使用し、有機パーオキサイドの存在下での熱処理の前および後にそれぞれ配合する。

【0041】有機パーオキサイドの存在下での熱処理前、すなわち架橋反応前に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが10g/10分を超えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0042】一方、有機パーオキサイドの存在下での熱処理後に、すなわち架橋反応後に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが5g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが200g/10分を超えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0043】上記した他に、成分(e)として、数平均分子量( $M_n$ )が25,000以上で、かつ重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンとメ

ルトインデックスが0.1~4 g/10分の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、極限粘度 $[\eta]$ が1.2 dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンと極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0 dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を用いることもできる。

【0044】成分(e)は、成分(a)100重量部に対して10重量部以上、好ましくは20重量部以上、より好ましくは25重量部以上で、かつ150重量部以下、好ましくは100重量部以下、より好ましくは80重量部以下の量で使用する。10重量部未満では成形性が悪化し、150重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られない。

【0045】成分(f)：任意成分  
必要に応じて、無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。当分野で慣用の無機充填剤をいずれも使用でき、例えば炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン、カーボンブラックなどが挙げられる。これらのうち、炭酸カルシウムまたはタルクが特に好ましい。

【0046】成分(f)を使用する場合には、成分(a)100重量部に対して、150重量部以下、好ましくは100重量部以下の量で使用する。150重量部を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られなくなる。また、使用する場合の下限値は特に限定されないが、通常5重量部以上である。

【0047】本発明の樹脂組成物は、架橋物または非架橋物であることができる。

【0048】本発明の樹脂組成物は、製造の段階で有機パーオキサイドおよび架橋助剤を使用した場合には、それらの残留物を含むこともあり得る。

【0049】なお、本発明の組成物は、上記の成分のほかに用途に応じて、重合体または共重合体(例えばポリエステル重合体または共重合体、ポリウレタン重合体または共重合体、ポリアミド重合体または共重合体、およびポリメチルペンテン重合体または共重合体)が挙げられるが、特に制限はない)を使用することができる。この他に、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。

【0050】次に、上記した本発明の組成物の製造方法について述べる。製造方法は、特に限定されない。慣用の熔融混練の手法および装置(1軸または2軸押出機、

ロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー等)がいずれも使用できる。

【0051】混練方法としては、L/Dが47以上の二軸押出機やバンバリーミキサーを使用するとすべての工程を連続的に行なうことができるので好ましい。また、例えば、二軸押出機にて混練する場合、スクリュウの回転数は80~250 rpm、好ましくは80~100 rpmの条件で行うと各成分が分散が良好で、物性の良好なものを得ることができる。

【0052】本発明の組成物の製造方法の例を以下に記載する。

#### 【0053】製造方法1(一括混練)

成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(e)の全量、および、成分(d)があれば該成分(d)の全量、ならびに所望により有機パーオキサイドおよび架橋助剤、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤等の各種添加剤および成分(f)を一括して熔融混練する。混練温度は、好ましくは160~240℃である。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。この製造方法では、有機パーオキサイドおよび架橋助剤を使用した場合には架橋物である樹脂組成物が得られ、また使用しない場合には非架橋物である樹脂組成物が得られる。

【0054】本発明で使用可能な有機パーオキサイドとしては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルキミルパーオキサイドなどを挙げることができる。

【0055】これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3が最も好ましい。

【0056】パーオキサイドの添加量は、パーオキサイドの添加時における成分(a)~(f)の合計100重

量部に対して0.1～3.0重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5～2.5重量部であり、特に好ましくは1.0～2.5重量部である。0.1重量部未満では、必要とする架橋が得にくい。3.0重量部を超えると架橋が進みすぎて、架橋物の分散が悪くなる。

【0057】架橋助剤は、有機パーオキサイドによる部分架橋処理に際し配合することができ、エチレン性不飽和基を有するモノマーが好ましい。例えばジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、またはエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーを挙げることができる。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

【0058】特に、本発明においては、トリエチレングリコールジメタクリレートが、取扱いやすく、パーオキサイド架橋型オレフィン系重合体ゴム(d)を使用する場合にはそれとの相溶性が良好であり、かつパーオキサイド可溶化作用を有し、パーオキサイドの分散助剤として働き、また熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、最も好ましい。

【0059】本発明で用いられる架橋助剤の添加量は、添加時における成分(a)～(f)の合計100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.0～8.0重量部であり、特に好ましくは2.0～6.0重量部であり。架橋助剤の添加量はパーオキサイドの添加量の約2～2.5倍となる量が好ましい。0.1重量部未満では、必要とする架橋が得られにくく、10重量部を超えると架橋が進みすぎて、架橋物の分散が悪くなる傾向にある。

【0060】場合により用いられる抗酸化剤としては、例えば2,6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどのフェノール系抗酸化剤、ホスファイト系抗酸化剤およびチオエーテル系抗酸化剤などが挙げられる。中でも、フェノール系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤が好ましい。

【0061】抗酸化剤の添加量は、添加時における成分(a)～(f)の合計100重量部に対して、3.0重量部以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.0重量部以下である。

#### 【0062】製造方法2(架橋反応)

第1工程において、まず成分(a)、成分(b)および

成分(c)の全量、および成分(e)の少なくとも一部、ならびに成分(d)があれば該成分(d)の少なくとも一部、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤等の各種添加剤および成分(f)を、予め熔融混練する。混練温度は、好ましくは160～240℃である。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0063】第2工程は、第1工程で得られた組成物に、パーオキサイドおよび所望により架橋助剤等を加え、更に加熱下に混練して架橋を生じせしめる。このときの温度は、好ましくは180～240℃である。このように成分(a)～成分(e)を予め熔融混練してミクロな分散を生じせしめてから、有機パーオキサイドを加えて架橋を起こすことが、特に好ましい物性をもたらす。この工程は、一般に、二軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて混練する方法で行うことができる。

【0064】上記第1および第2工程については、単一工程とし、各成分を混合して熔融混練することも可能である。

【0065】第3工程は、第2工程で得られた架橋した組成物に、各成分の残量を加えて混練する。混練温度は、好ましくは180～240℃である。混練は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、反応が完了する。

#### 【0066】製造方法3(架橋反応)

第1工程において、まず成分(a)および成分(b)の全量、成分(c)の少なくとも一部、および成分(e)の少なくとも一部、ならびに成分(d)があれば該成分(d)の少なくとも一部、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤等の各種添加剤および成分(f)を予め熔融混練する。混練温度は、好ましくは160～240℃である。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0067】第2工程は、第1工程で得られた組成物に、パーオキサイドおよび所望により架橋助剤等を加え、更に加熱下に混練して架橋を生じせしめる。このときの温度は、好ましくは180～240℃である。このように成分(a)～成分(e)を予め熔融混練してミクロな分散を生じせしめてから、有機パーオキサイドを加えて架橋を起こすことが、特に好ましい物性をもたらす。この工程は、一般に、二軸押出機、バンバリーミキ



サー等を用いて混練する方法で行うことができる。上記第1および第2工程については、単一工程とし、各成分を混合して熔融混練することも可能である。

【0068】第3工程は、第2工程で得られた架橋した組成物に、各成分の残量を加えて混練する。混練温度は、好ましくは180～240℃である。混練は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、反応が完了する。

#### 【0069】製造方法4（架橋反応）

第1工程において、まず成分（a）および成分（b）の全量、および成分（e）の少なくとも一部、ならびに成分（d）があれば該成分（d）の少なくとも一部、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤等の各種添加剤および成分（f）を予め熔融混練する。混練温度は、好ましくは160～240℃である。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0070】第2工程は、第1工程で得られた組成物に、所望により有機パーオキサイドおよび架橋助剤等を加え、更に加熱下に混練して架橋を生じせしめる。このときの温度は、好ましくは180～240℃である。このように成分（a）、（b）および成分（e）、および所望により（d）を予め熔融混練してミクロな分散を生じせしめてから、有機パーオキサイドを加えて架橋を起こすことが、特に好ましい物性をもたらす。この工程は、一般に、二軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて混練する方法で行うことができる。上記第1および第2工程については、単一工程とし、各成分を混合して熔融混練することも可能である。

【0071】第3工程は、第2工程で得られた架橋した組成物に、成分（c）の全量およびその他の成分の残量を加えて混練する。混練温度は、好ましくは180～240℃である。混練は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、反応が完了する。

【0072】上記した製造方法2～4においては、製造される組成物は架橋物である。このような架橋物を製造する方法においては、以下のように行うことが好ましい。

【0073】抗酸化剤は、熱可塑性ポリエステル系エラストマーを配合する場合には、加水分解を防止するために、第1工程において添加するのが好ましい。

【0074】混練温度は、第1工程では、各成分が完全に溶解して混合しやすい状態になるように温度設定する

ことが望ましい。第2工程では、有機パーオキサイド、各成分に剪断力がかかり、かつ、反応が均一に進むように温度設定することが望ましい。第3工程では、各成分の混合が進むと同時に、反応が完了するように温度設定することが望ましい。

【0075】成分（a）は、上記第1工程または遅くとも第2工程で配合することが必要である。これにより、成分（a）の一部が架橋反応を生じ、その結果各成分の分散性が良好になるという効果を生じる。

【0076】成分（b）は、上記第1工程で全量を配合することが好ましい。成分（b）を第3工程（有機パーオキサイドの存在下での熱処理後）で配合することも可能であるが、第3工程で配合すると、ブリードアウトを生じる要因となり好ましくない。

【0077】成分（c）は、全量を第1工程で配合することができる（上記製造方法2）が、加工特性、流動性、機械強度、分散性等を調整する目的で適量を第1工程で配合し、残量を第2または第3工程で配合することもできる（上記製造方法3）。また、成分（c）と有機パーオキサイドが反応する場合には、全量を第3工程で配合することが好ましい（上記製造方法4）。

【0078】成分（d）を使用する場合には、全量を第1工程で配合することができるが、加工特性、流動性、機械強度等を調整する目的で適量を第1工程で配合し、残量を第2または第3工程で配合することもできる。後者の場合には、有機パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第2または第3工程で配合した成分（d）の一部が相溶して組成物中にミクロ分散し、得られるエラストマー組成物の機械強度等の物性が向上するという効果を有するので好ましい。特に、適量を第1工程で、残部を第3工程で配合するのが好ましい。好ましくは成分（d）の使用量の少なくとも半分、特に3重量部以上を、パーオキサイド存在下での熱処理前に（第1または第2工程で）配合する。残部は該熱処理後に（第3工程で）配合され、これによって、後述のように諸物性を調整できる。

【0079】成分（e）は、適量を第1工程で配合し、残量を第3工程で配合することが好ましい。それにより、有機パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第3工程で配合した成分（e）の一部が相溶して組成物中にミクロ分散し、得られるエラストマー組成物の加工特性、流動性、機械強度等の物性が向上するという効果を有する。成分（e）の少なくとも一部、好ましくは少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され（すなわち熱処理前または熱処理中に配合され）、そして成分（e）の残部、好ましくは少なくとも3重量部、より好ましくは少なくとも5重量部が該熱処理後に配合されることが望ましい。このように成分

（e）を分割して加えることにより、各成分が均一に分散するので、成形品の表面でのベタツキがなくなると

もに成形性が良好になる。成分(e)の架橋反応前に配合する量(X)と架橋反応後に配合する量(Y)の割合は、 $X < Y$ にした方が、より優れたゴム弾性を有した樹脂が得られるので好ましい。上記添加割合XおよびYは、射出成形、押出成形などのそれぞれの最終成形方法によって決定することができる。

【0080】成分(f)を使用する場合には、第1工程および第3工程のいずれか一方、或いは両工程において配合することができる。

【0081】このように架橋して得られた難燃性熱可塑性エラストマー組成物の架橋度は、ゲル分率と動的弾性率によって表すことができる。ゲル分率は、試料1gを100メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出機を用い、沸騰キシレン中で10時間抽出した後、試料1gに対する残留固形分の重量の割合で表すことができる。動的弾性率は、パラレルプレートを用いた溶融粘弾性の貯蔵弾性率で表すことができる。本発明において、好ましい架橋度は、ゲル分率で30~45重量%、特に35~45重量%、貯蔵弾性率で $10^5 \sim 10^7$  Paである。この範囲未満では、得られた難燃性熱可塑性エラストマー組成物の高温圧縮永久歪み、耐油性が悪い。またこの範囲を越えると、成形加工性が悪化すると同時に引張特性が低下する。

【0082】このようにして得られた難燃性熱可塑性エラストマー組成物は、従来技術によって得られた組成物よりも、各成分が均一にミクロ分散しているので、圧縮永久歪み、引張強度、難燃効果等の物性が安定して良好な組成物である。

#### 【0083】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0084】実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法によった。

##### 1) 硬さ

JIS K 6301またはJIS K 6050に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。15秒後の硬さを測定した。

##### 2) 引張強さ

JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度が500mm/分とした。

##### 3) 引張伸び

JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

##### 4) 100%モジュラス

JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

##### 5) 耐油性

JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚さプレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。ASTM2号油を用い、70℃×4時間の引張強さ残率、伸び残率を測定した。85%以上の場合を◎、75%以上85%未満の場合を○、60%以上75%未満の場合を△、60%未満の場合を×とした。

##### 6) 押出成形性

単軸押出成形機で、温度180℃、回転数30rpmの条件で押出成形し、デラミネーションや変形がなく、著しく外観を悪化させるようなフィッシュアイ、波打ちがない場合を○、ドローダウンが少なく、形状保持特性のよい場合を◎とした。

##### 7) 加熱変形

JIS K 6723に準拠して加熱変性率を測定した。

##### 8) 耐寒性

JIS K 6723に準拠して測定した。

##### 9) 体積抵抗率

JIS K 6723に準拠して測定した。

##### 10) 酸素指数

JIS K 7201に準拠して測定した。

##### 11) 腐食性ガスの発生

JCS (日本電線工業規格) C53号に準拠して測定した。

##### 12) 比誘電率および誘電正接

JIS K 6760に準拠して測定した。

【0085】各成分としては、以下のものを用いた。

成分(a): 水添ブロック共重合体

クラレ社製、セプトン4077 (スチレンの含有量: 30重量%、イソプレンの含有量: 70重量%、ミクロ構造: 1, 4-ミクロ構造、数平均分子量: 260, 000、重量平均分子量: 320, 000、分子量分布:

1.23、水素添加率: 90%以上)

成分(b): 非芳香族系ゴム軟化剤

ダイアナプロセスオイルPW-90 (種類: パラフィン系オイル、重量平均分子量: 540、芳香族成分の含有量: 0.1%以下)、出光興産社製

成分(c): 難燃剤

(c-1) キスマ 5A (水酸化マグネシウム)、協和化学工業社製

(c-2) SAYTEX 102 (ハロゲン系: デカブロモジフェニルオキサイド、臭素量: 83%、融点: 304~309℃、分解温度: 350℃)、エチル社製

(c-3) 三酸化アンチモン、三国精錬社製

(c-4) ノーバックウェル ST100 (種類: 赤リン)、燐化学工業社製

(c-5) ホスタフラム AP462 (ポリリン酸アンモニウム、外殻: メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、内部: ポリリン酸アンモニウム)、クラリアント・ジャバ

ン社製

(c-6) タナック (トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート)、日産化学社製

(c-7) BY27-001 (プロピレン・シリコーン グラフト共重合体、シリコーン成分50%)、東レダウ シリコーン社製

成分(d): パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂

(d-1) エンゲージ EG8150 (エチレン-オク テン共重合体、密度: 0.868 g/cm<sup>3</sup>、メルトイ ンデックス (測定温度190℃、測定荷重2.16 k g): 0.5 g/10分)、ダウ・ケミカル日本社製

(d-2) CA3002 (直鎖状低密度ポリエチレン、 密度: 0.925 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス (測 定温度190℃、測定荷重2.16 kg): 2.5 g/ 10分)、住友化学社製

成分(e): パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂

(e-1) CJ700 (ポリプロピレンホモ重合体、結 晶化度: Tm 166℃、ΔHm 82 mJ/mg、メ ルトインデックス (測定温度230℃、測定荷重2.1 6 kg): 8 g/10分)、三井化学社製

(e-2) PN610 (ポリプロピレン、密度0.9 g /cm<sup>3</sup>、メルトインデックス (測定温度230℃、測 定荷重2.16 kg): 0.5 g/10分)、トクソー 社製

成分(f): 無機充填剤

NS400 (炭酸カルシウム)、日東粉化社製

JA13R (タルク)、浅田製粉社製

サテントンSP-33 (焼成クレー)、土屋カオリン工 業社製

有機パーオキサイド: 日本油脂社製、パーヘキサ25B (2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロオキ シ)-ヘキサン)

架橋助剤: 新中村化学社製、NKエステル 3G (トリ エチレングリコールジメタクリレート)

その他: DOP (ジ-2-エチルヘキシル・フタレー ト、可塑剤)、三菱化学社製SH200 1000CS (シリコーンオイル、粘度1000CS)、東レダウコ ーニング社製

DC4-7081 (シリコーン樹脂粉末)、東レダウコ ーニング社製P-1300 (ポリ塩化ビニル樹脂、平均 重合度1300)、信越化学社製EEA A710 (エ チレン・エチルアクリレート共重合体)、三井・デュボ ン社製。

#### 【0086】実施例1~5 (架橋反応)

組成物を3段階で製造した。まず、表1に示した成分

(e) 以外の各成分の全量および、成分(e)のうちの 20重量部を熔融混練し(第1工程)、次いで、押出機 の途中から有機パーオキサイドおよび架橋助剤を加えて 熔融混練し(第2工程)、さらに、押出機の途中から成 分(e)の残部を加えて熔融混練した(第3工程)。2 軸押出機(L/D=47)を使用して、スクリー回転 数100rpmにて熔融混練を行い、各工程の熔融混練 温度は次の通りであった: 第1工程: 230~240 °C、第2工程: 180~240°C、第3工程: 200~ 220°C。

【0087】得られた樹脂組成物について、上記した試 験を行い、その結果を表1に示す。

#### 比較例1 (非架橋反応)

表1に示す各成分を一括混練して組成物を製造した。2 軸押出機(L/D=47)を使用して、スクリー回転 数100rpm、熔融混練温度180~240°Cの条件 にて熔融混練を行った。得られた樹脂組成物について、 上記した試験を行い、その結果を表1に示す。

#### 【0088】比較例2~3 (架橋反応)

組成物を3段階で製造した。まず、表1に示した成分

(e) 以外の各成分の全量および、成分(e)のうちの 20重量部を熔融混練し(第1工程)、次いで、押出機 の途中から有機パーオキサイドおよび架橋助剤を加えて 熔融混練し(第2工程)、さらに、押出機の途中から成 分(e)の残部を加えて熔融混練した(第3工程)。2 軸押出機(L/D=47)を使用して、スクリー回転 数100rpmにて熔融混練を行い、各工程の熔融混練 温度は次の通りであった: 第1工程: 230~240 °C、第2工程: 180~240°C、第3工程: 200~ 220°C。

【0089】得られた樹脂組成物について、上記した試 験を行い、その結果を表1に示す。

#### 比較例4 (非架橋反応)

表1に示す各成分を一括混練して組成物を製造した。8 インチのオープンロールを使用して、混練温度170°C で5分間混練した。

【0090】得られた樹脂組成物について、上記した試 験を行い、その結果を表1に示す。

#### 【0091】

#### 【表1】

成分(重量部)	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4
セブツ4077	100		100	100	100	100	100	100	
PW-90	75		75	75	105	105	105	75	100
BY27-001	4		4	4	5.5	5.5	5.5	4	75
キ135A	210		90	90	650	375	375	350	4
ST100									140
PA610	50		50	50	72	72	72	50	
NS-400									20
カレン SP-33									10
ハ-ヘキサ258	1.5		1.5	2	2	2	2	1.5	
NK127L	1		1	1.5	1.5	1.5	1	1	
EEA A710		100			125	125			
P-1300									100
DOP									50
硬度(15秒後)	82	93	74	95	83	84	89	77	85
引張り強さ	13.6	12.5	15.5	4	13.2	13	10.3	14.5	18
伸び	430	650	700	5	430	410	330	650	350
加熱変形	1	100	1	0.5	5	5	1	1	14
耐熱性	-50℃以下 1×10 <sup>15</sup>	-50℃以下 1×10 <sup>15</sup>	-50℃以下 1×10 <sup>15</sup>	10℃ 1×10 <sup>13</sup>	-50℃以下 1×10 <sup>15</sup>	-50℃以下 5×10 <sup>14</sup>	-43℃ 7×10 <sup>14</sup>	-50℃以下 1×10 <sup>15</sup>	-20℃以下 1×10 <sup>14</sup>
体積収縮率	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm	Ωcm
融点指数	25	25	20	39	25	27	32	23	23
腐食性力	無	無	無	無	無	無	無	無	無
耐油性	○	△	○	×	○	○	△	○	○
押出成形性	○	○	○	×	○	○	○	○	○

#### 実施例6～7および比較例5 (架橋反応)

組成物を3段階で製造した。まず、表2に示した成分(e)以外の各成分の全量および、成分(e)のうちの20重量部を熔融混練し(第1工程)、次いで、押出機の途中から有機パーオキサイドおよび架橋助剤を加えて熔融混練し(第2工程)、さらに、押出機の途中から成分(e)の残部を加えて熔融混練した(第3工程)。2

軸押出機(L/D=47)を使用して、スクリー回転数100rpmにて熔融混練を行い、各工程の熔融混練温度は次の通りであった：第1工程：230～240℃、第2工程：180～240℃、第3工程：200～220℃。

【0092】得られた樹脂組成物について、上記した試験を行い、その結果を表2に示す。

**実施例8 (架橋反応)**

組成物を3段階で製造した。まず、表2に示した成分(c)と成分(e)以外の各成分の全量および、成分(e)のうちの20重量部を熔融混練し(第1工程)、次いで、押出機の途中から有機パーオキサイドおよび架橋助剤を加えて熔融混練し(第2工程)、さらに、押出機の途中から成分(c)の全量および成分(e)の残部を加えて熔融混練した(第3工程)。2軸押出機(L/

D=47)を使用して、スクリー回転数100rpmにて熔融混練を行い、各工程の熔融混練温度は次の通りであった：第1工程：230～240℃、第2工程：180～240℃、第3工程：200～220℃。

【0093】得られた樹脂組成物について、上記した試験を行い、その結果を表2に示す。

【0094】

【表2】

成分(重量部)		実施例6	実施例7	実施例8	比較例5
セプトン4077	成分(a)	85	85	85	85
PW-90	成分(b)	90	90	90	90
AP462	成分(c)	167	167	167	0
タナク	成分(c)	0	52	0	0
CJ700	成分(e)	180	180	180	180
NS-400	成分(f)	22	22	22	22
パーヘキサ25B	パーオキサイド	2.3	2.3	2.3	2.3
NKエステル	架橋助剤	4	4	4	4
SH-200 1000CS		3	3	3	3
比重	-	1.2	1.2	1.2	0.95
引張り強さ	MPa	11	9.5	11	22
100%モジュラス	MPa	5.3	4.5	5.3	7.6
伸び	%	545	500	545	830
酸素指数	-	26	32	23	17
比誘電率(1MHz)	-	2.9	3.1	2.9	2.6
誘電正接	-	$1.8 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-4}$

**実施例9および10 (非架橋反応)**

表3に示す各成分を一括で熔融混練した。2軸押出機(L/D=47)を使用し、混練温度180～240℃およびスクリー回転数100rpmにて熔融混練を行った。

【0095】得られた樹脂組成物について、上記した試験を行い、その結果を表3に示す。

【0096】

【表3】

成分(重量部)		実施例9	実施例10
セプトン4077	成分(a)	100	100
PW90	成分(b)	100	100
SAYTEX 102	成分(c)	165	165
三酸化アンチモン	成分(c)	55	55
CA3002	成分(d)	125	125
EG8150	成分(d)	75	75
PN610	成分(e)	25	25
JA13R	成分(f)	22	22
SH200 1000CS		3	0
DC4-7081		4	0
比重	-	1.18	1.18
硬度(15秒後)	-	89	88
引張り強さ	MPa	13.8	16
伸び	%	630	650
100%モジュラス	MPa	6	4.4
酸素指数	-	32	23
比誘電率(1MHz)	-	2.37	2.45

【0097】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、難燃性、引張特

性、成形加工性に優れ、折り曲げても白化せず、かつ電線に加工する際に後架橋工程を必要としない。よって自

動車部品、家電部品、電線被覆等において有用なもので ある。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 K 3/32

C 0 8 K 3/32

5/01

5/01

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 23/26